

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05262989 A**

(43) Date of publication of application: **12.10.93**

(51) Int. Cl

C08L 83/06
C08K 5/04
C08K 13/06
/(C08K 13/06 , C08K 5:54 , C08K 9:06)

(21) Application number: **04021836**

(22) Date of filing: **10.01.92**

(62) Division of application: **60090729**

(71) Applicant: **TORAY DOW CORNING SILICONE CO LTD**

(72) Inventor: **MIYAMA MIYOJI**
OKAWA SUNAO

**(54) ROOM TEMPERATURE CURING
ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition having excellent shelf stability under a sealed condition and high surface film-forming rate by blending specific amounts of an organopolysiloxane with silica subjected to surface treatment, an alkoxysilane, etc., and a titanium chelate catalyst.

CONSTITUTION: (A) 100 pts.wt. organopolysiloxane containing two or more silicones having alkoxy bond

through bifunctional hydrocarbon in one molecule, having 20-1000,000 centipoise viscosity at 25°C is blended with (B) 5-50 pts.wt. silica subjected to surface treatment with an organosilazane, (C) 0.5-15 pts.wt. alkoxysilane of the formula $R^1aSi(OR^2)_{4-a}$ (R^1 is monofunctional hydrocarbon; R^2 is monofunctional hydrocarbon or alkoxy-substituted hydrocarbon; a is 0 or 1) or its partial hydrolyzate condensate and (D) 0.1-10 pts.wt. titanium chelate catalyst [e.g. diisopropoxybis (ethyl acetoacetate) titanium] to give the objective composition.

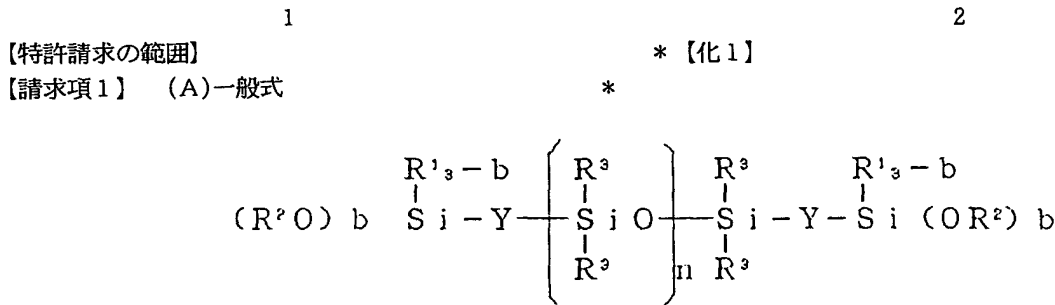
COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 83/06 | L R Z | | | |
| C 0 8 K 5/04 | | | | |
| 5/54 | | | | |
| 9/06 | | | | |

発明の数1 (全 7 頁)

| | | | |
|-----------|------------------|---------|--------------------------|
| (21)出願番号 | 特願平4-21836 | (71)出願人 | 000110077 |
| (62)分割の表示 | 特願昭60-90729の分割 | | 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会 社 |
| (22)出願日 | 昭和60年(1985)4月26日 | | 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号 |
| (65)公開番号 | 特開平5-262989 | (72)発明者 | 深山 美代治 |
| (43)公開日 | 平成5年(1993)10月12日 | | 千葉県市原市有秋台西1丁目6番地 |
| | | (72)発明者 | 大川 直 |
| | | | 千葉県市原市有秋台西1丁目6番地 |
| | | 審査官 | 保倉 行雄 |

(54)【発明の名称】 室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物



(式中、R¹は一価炭化水素基、R²は一価炭化水素基またはアルコキシ基置換炭化水素基、R³は一価炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基およびシアノアルキル基から選ばれる基、Yは二価炭化水素基、bは少なくとも1好※

10※適には2または3、nは25℃における粘度が20～1,000,000センチポイズとなるような正数を表わす。)で表わされるアルコキシシリル基を末端に有する直鎖状オルガ

ノポリシロキサン

100重量部

(B)表面処理されたシリカ

5～50重量部

(C)一般式 $R^1_a Si (OR^2)_{4-a}$ (式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基またはアルコキシ

* 基置換炭化水素基、 a は0または1である。)で示

されるアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物 0.5~15重量部

(D)チタンキレート触媒

0.1~10重量部

からなる室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

※ロキサンとアルコキシシランとアルコキシチタンからなる組成物が開示されている。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【0003】

【産業上の利用分野】本発明は、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものであり、特に密封条件下での保存安定性に優れた室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関する。

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら組成物は密封条件下での保存安定性に問題があり、また、表面皮膜形成速度が遅いという欠点があった。

【0002】

【0004】本発明は、前記した欠点を解消し、密封条件下での保存安定性に優れ、過酷な条件下で保存後も物性値の変化の少ないエラストマー状硬化物を与え、かつ、表面皮膜形成速度が早い室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供するものである。

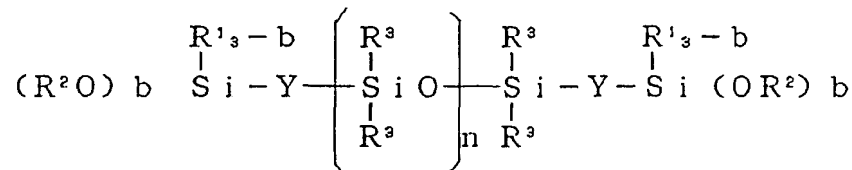
【従来の技術】従来、空気中の水分と接触することにより室温でエラストマー状に硬化する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は種々のタイプのものが公知であるが、とりわけアルコールを放出して硬化するタイプのものは不快臭がないこと、金属類を腐食しないことが特徴となって、電気・電子機器等のシーリング用、接着用、コーティング用に好んで使用されている。かかるタイプの代表例としては、特公昭39-27,643号公報が挙げられ、これには水酸基末端封鎖オルガノポリシロキサンとアルコキシシランと有機チタン化合物からなる組成物が開示されている。また、特開昭55-43,119号にはアルコキシシリル末端封鎖オルガノポリシ※

【0005】

【課題を解決するための手段とその作用】これは本組成物の基材となる成分に、二価炭化水素基を介して、アルコキシ基結合のケイ素原子を1分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンを使用し、これに充填剤として表面処理されたシリカと触媒としてチタンキレート化合物を使用することによって達成される。

【0006】すなわち、本発明は、(A)一般式

【化2】



(式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基またはアルコキシ基置換炭化水素基、 R^3 は一価炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基およびシアノアルキル基から選ばれる基、 Y は二価炭化水素基、 b は少なくとも1好★

★適には2または3、 n は25℃における粘度が20~1,000,000センチポイズとなるような正数を表わす。)で表わされるアルコキシシリル基を末端に有する直鎖状オルガ

ノポリシロキサン

100重量部

(B)表面処理されたシリカ

5~50重量部

(C)一般式 $R^1_a Si (OR^2)_{4-a}$ (式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基またはアルコキシ

☆基置換炭化水素基、 a は0または1である。)で示

されるアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物 0.5~15重量部

(D)チタンキレート触媒

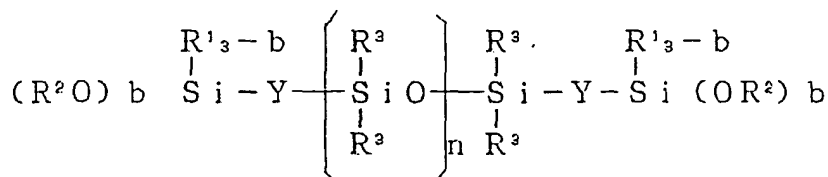
0.1~10重量部

からなる室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関する。

ケイ素原子を1分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンであることが必要である。好ましい(A)成分は一般式(1)

【0007】本発明に使用される(A)成分は、本組成物の基材となるものであり、改善された保存安定性を得るためには二価炭化水素基を介して、アルコキシ基結合の

【化1】



(式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基またはアルコキシ基置換炭化水素基、 R^3 は一価炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基およびシアノアルキル基から選ばれる基、 Y は二価炭化水素基、 b は少なくとも1好適には2または3、 n は25℃における粘度が20～1,000,000センチポイズとなるような正数を表わす。)で表わされるアルコキシシリル基を末端に有する直鎖状オルガノポリシロキサンである。しかし、これだけに限定するものではなく、直鎖状を基本構造とし、これに分岐状、環状または網状部分を有するオルガノポリシロキサンも使用できる。

【0008】一般式(1)で表わされるオルガノポリシロキサンにおいて、一価炭化水素基の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、オクタデシルなどのアルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、ビニル、*

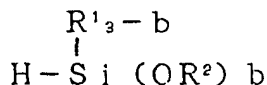


などのアルキレン基が例示される。

【0009】(A)成分の25℃での粘度は20～1,000,000センチポイズの範囲であり、これは20センチポイズより小さいと硬化後のエラストマーに優れた物理的性質、特に柔軟性と高い伸びを与えることができないためであり、また、1,000,000センチポイズより大きいと組成物の粘度が高くなり、施工時の作業性が著しく悪くなるためである。従ってより好ましくは100～500,000センチポイズの範囲である。

【0010】本発明の目的である改善された保存安定性を有する組成物を得るためには(A)成分の分子鎖末端は二価炭化水素基を介してアルコキシシリル化されている必要があり、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に通常使用されるシラノール基末端オルガノポリシロキサンを使用した場合は、十分な保存安定性が得られない。

【0011】(A)成分の二価炭化水素基を介してアルコキシシリル基を末端に含有するオルガノポリシロキサンの製造方法は従来公知の方法で製造されうる。例えば、対応するアルケニル基末端オルガノポリシロキサンと式

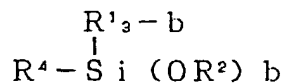


(式中、 R^1 、 R^2 および b とも前記と同じ。)で示されるアルコキシシランをPt触媒存在下で付加反応させる

*アリルなどのアルケニル基、フェニル、トリル、ナフチルなどのアリール基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアラルキル基などがあげられ、ハロゲン化炭化水素基としてはクロロメチル、トリフロロメチル、クロロプロピル、3,3,3-トリフロロプロピル、クロロフェニル、ジプロモフェニル、テトラクロロフェニル、ジフルオロフェニル基などが例示され、シアノアルキル基としては β -シアノエチル、 γ -シアノプロピル、 β -シアノプロピル基などが例示される。また、 R^2 としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチルなどのアルキル基、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシブチルなどのアルコキシ置換アルキル基が例示される。 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ炭素原子数1～3を持つことが好適であり、さらに好適にはメチル基である。 Y は二価炭化水素基であり、二価炭化水素基としては

か、または対応するSiH末端オルガノポリシロキサンと式

【化3】



(式中、 R^4 は、アルケニル基であり、 R^1 、 R^2 および b は前記と同じ。)との付加反応などにより(A)成分を製造することができる。

【0012】本発明に使用される(B)成分である表面処理されたシリカは、本組成物に改善された保存安定性を与えるとともに、適度な粘性、ゴム物性を付与するための必須成分である。

【0013】シリカの表面処理剤としては、オルガノシラザン類、オルガノシクロシロキサン類、オルガノクロロシラン類、オルガノアルコキシシラン類、低分子量の直鎖状シロキサン類など、従来シリカの疎水化処理剤として公知の有機ケイ素化合物で処理することが好ましい。無処理のシリカを使用した時には、本発明の目的とする保存安定性の良好な組成物が得られない。シリカとしては本組成物の保存安定性の点および適度な粘性の付与、ゴム物性の付与、含水量などの点から乾式シリカが好ましい。

【0014】(B)成分は、予め処理されたシリカを使用しても良く、また本組成物の製造時に処理しても良い。本組成物の保存安定性を大幅に改善するためには表面処

理剤、処理時の副生成物および触媒などが本組成物中に実質的に残留しないようにすることが重要である。

【0015】(B)成分の添加量は通常5～50重量部であるが、好ましくは7～30重量部である。多すぎると組成物の粘度が上がり過ぎて混合および施工時の作業性が悪くなり、また、少なすぎると硬化後のゴム物性が悪くなるからである。

【0016】本発明に使用される(C)成分は、本組成物の架橋剤として作用し、組成物が硬化してゴム弾性体となるための成分である。これには一般式 $R^1_a Si(O R^2)_{4-a}$ (式中、 R^1 は一価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基またはアルコキシ基置換炭化水素基、 a は0または1である。一価炭化水素基およびアルコキシ基置換炭化水素基は(A)成分の説明で挙げたものと同様のものが例示される。)で示されるアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物が使用される。

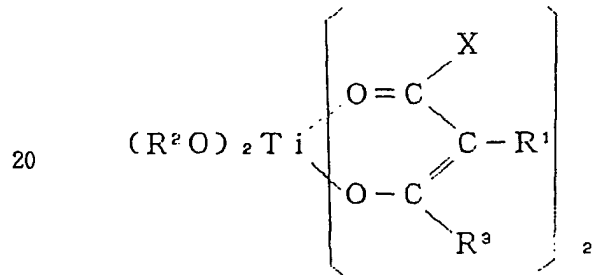
【0017】(C)成分の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルセロソルブオルソシリケートなどの4官能アルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシランなどの3官能アルコキシシラン類およびその部分加水分解縮合物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を混合しても良い。また、硬化後のゴム弾性体に低モジュラス性を付与するために、ジフェニルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシ*

*シランなどの2官能アルコキシシラン類を付加的に添加しても良い。

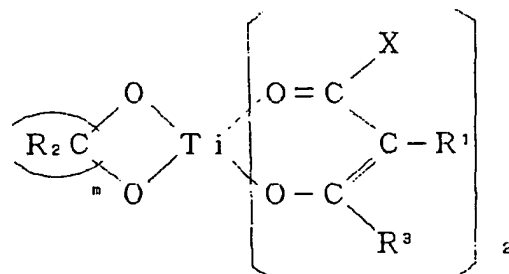
【0018】(C)成分の添加量は、(A)成分100重量部に対して通常0.5～15重量部の範囲であり、好ましくは1～10重量部の範囲である。添加量が少なすぎると組成物が十分に硬化しなかったり、1包装化して保存中に増粘・ゲル化し易くなり、また、多すぎると硬化が遅くなったり、経済的に不利益となるからである。

【0019】本発明に使用される(D)成分は、本組成物を硬化せしめるための触媒であり、本組成物の改善された保存安定性を得るためにはチタンキレート触媒であることが必要である。チタンキレート触媒としては、一般式

【化4】



および
【化5】

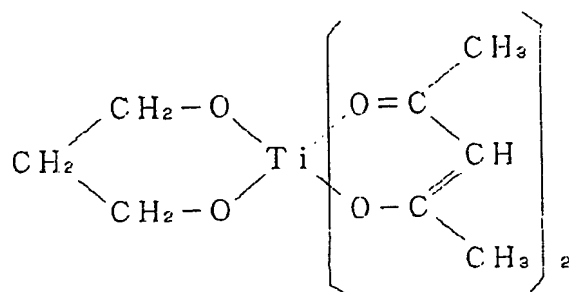


(Xは一価炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基から選ばれる基を表わし、 R^1 、 R^2 、 R^3 は前記と同じである。)から選ばれた少なくとも1種のチタンキレート触媒であることが好ましい。

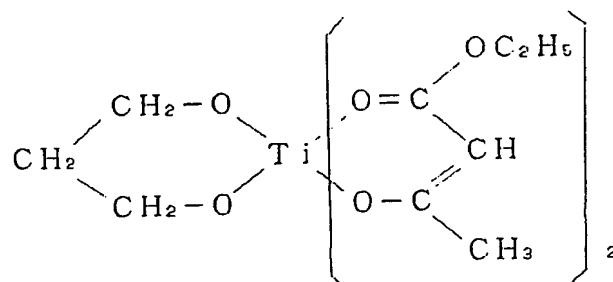
【0020】(D)成分の具体例は、ジイソプロポキシビ

ス(アセト酢酸エチル)チタン、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトン)チタン、ジブトキシビス(アセト酢酸メチル)チタンや

【化6】

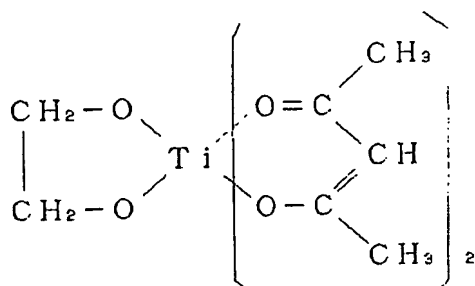


【化7】



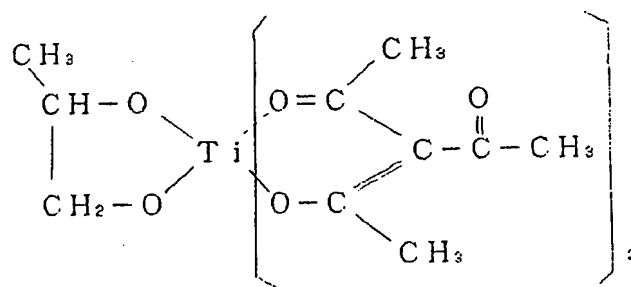
【化8】

* 【化9】

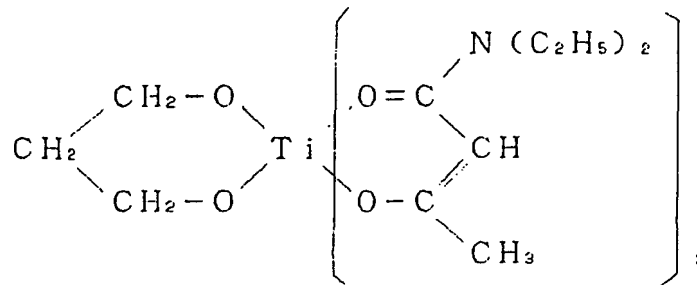


30

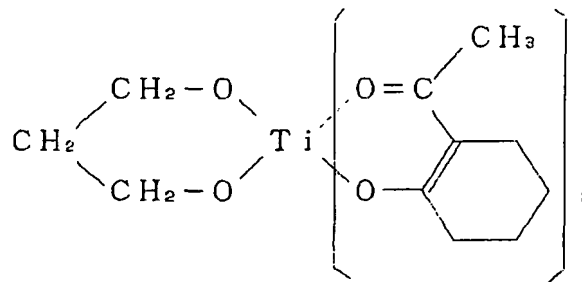
*



【化10】



【化11】



などが例示される。

【0021】(D)成分の添加量は(A)成分100重量部に対して0.1~10重量部の範囲であり、好ましくは0.3~6重量部の範囲である。添加量が少な過ぎると本組成物の硬化が遅くなり、多過ぎると硬化が早すぎたり、保存安定性が悪くなるためである。

【0022】本発明の組成物は前記した(A)~(D)成分の他に、さらに必要に応じて、硬化前の流れ特性を改善し、硬化後のゴム状弾性体に必要な機械的性質を付与するために、微粉末状の無機質充填剤を添加することもできる。無機質充填剤としては石英微粉末、炭酸カルシウム、煙霧質二酸化チタン、けいそう土、水酸化アルミニウム、微粒子状アルミナ、マグネシア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛およびこれらをシラン類、シラザン類、低重合度シロキサン類、有機化合物などで表面処理したものなどが例示される。

【0023】さらに、本発明の組成物には有機溶剤、防カビ剤、難燃剤、耐熱剤、可塑剤、チクソ性付与剤、接着促進剤、硬化促進剤、顔料などを添加することができる。

【0024】本発明の組成物は、(A)~(D)成分および必要に応じて各種添加剤を、湿気を遮断した状態で混合することにより得られる。得られた組成物は密閉容器中でそのまま保存し、使用時に空気中の水分にさらすことによりゴム状弾性体に硬化する、いわゆる1包装型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物として用いることができる。

【0025】本発明の組成物は建築用シーリング材として、電気・電子部品の封止材、接着剤や防湿用コート剤

として、繊維製品、ガラス製品、金属製品、プラスチック製品等のコーティング剤や接着剤としての用途に適用することができる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。実施例、比較例および参考例において部とあるのはいずれも重量部を意味し、粘度は25℃における値である。

【0027】

30 【参考例1】粘度が10,000センチポイズの α , ω -ジメチルビニルジメチルポリシロキサン100部と、メチルジメトキシシラン7部および触媒として塩化白金酸の1%イソプロパノール溶液1部を添加し、N₂気流下で室温で9時間混合した。その後10mmHgの減圧下で50℃に加熱して、余剰のメチルジメトキシシランを除去した。

40 【0028】得られたポリマは粘度が9600センチポイズであり、テトラブチルチタネートと100:1の比率で混合したところ、直ちには増粘せず、1日後には硬化した。このことからポリマ末端のビニル基にメチルジメトキシシランが付加したことが確認できる。このポリマをポリマBとする。

【0029】

【実施例1】ポリマB100部と、BET法による比表面積が110m²/gでジメチルジクロロシランで表面処理された乾式シリカ15部を均一に混合し、これにメチルトリメトキシシラン5部とジイソプロポキシエース(アセチルアセトン)チタン2部を湿気遮断下で均一になるまで混合して組成物を調製した。これをアルミチューブに入れて密封した。

【0030】上記で得られた組成物で厚さ3mmのシートを作製し、室温で7日間硬化させ、JIS-K6301に準じてゴム物性（硬さ、引張り強さ、伸び）を測定した。結果を表1に示す。次いでアルミチューブに密封した本組成物を50℃のオーブンに8週間保管後、上記と同様にしてゴム物性を測定した。この結果も併せて表1に示す。

【0031】

【比較例1】実施例1において、ジメチルジクロロシランで表面処理された乾式シリカの代わりに、無処理の乾式シリカを12部（15部では混合が困難となるため）*

*を使用した以外は実施例1と同様の手法で組成物を調製した。この組成物を使用して実施例1と同様の試験を行なった結果を表1に示す。

【0032】

【比較例2】実施例1において、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトン）チタンの代わりに、テトラブチルチタネート2部を使用した以外は実施例1と同様の手法で組成物を調製した。この組成物を使用して実施例1と同様の試験を行なった結果を表1に示す。

【表1】

| 組 成 と 物 性 | 実 施 例 | | |
|---------------------------------|-------|-----|-----|
| | 1 | 1 | 2 |
| (A) ポリマB (部) | 100 | 100 | 100 |
| (B) ジメチルジクロロシラン処理シリカ (部) | 15 | — | 15 |
| 無処理シリカ (部) | — | 12 | — |
| (C) メチルトリメトキシシラン (部) | 5 | 5 | 5 |
| (D) ジイソプロポキシビス(アセチルアセトン)チタン (部) | 2 | 2 | — |
| テトラブチルチタネート (部) | — | — | 2 |
| 初期特性 | | | |
| 指 触 乾 燥 時 間 (分) | 60 | 240 | 120 |
| か た さ (JIS-A) | 30 | 27 | 36 |
| 引 張 り 強 さ (kg/cm ²) | 22 | 19 | 27 |
| 伸 び (%) | 320 | 340 | 290 |
| 50℃/8週間保存後 | | | |
| 指 触 乾 燥 時 間 (分) | 60 | 360 | 240 |
| か た さ (JIS-A) | 29 | 19 | 23 |
| 引 張 り 強 さ (kg/cm ²) | 20 | 14 | 19 |
| 伸 び (%) | 310 | 230 | 240 |

【0033】

【発明の効果】本発明の組成物は、従来の1包装型脱アルコールタイプの室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に比べ、密封条件下での保存安定性に優れ、過酷な条件下で保存後も物性値の変化の少ないエラストマー状

硬化物を与え、かつ、表面皮膜形成速度が早いという特徴を有する。従って、例えば室温で保存時の温度変化に対処しなくてもよい等の取り扱いが容易であり、また、副生物がアルコールであるため臭いも殆どなく、金属やプラスチックを侵すことがない。